Zur Kenntnis

der

Bromüberträger.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde

vorgelegt

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

William J. McKerrow

aus Manchester, England.

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Zur Kenntnis

der

Bromüberträger.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doktorwürde

vorgelegt

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

von

William J. McKerrow

aus Manchester, England.

Tübingen,

L. Fr. Fues'sche Buchdruckerei

(W. Armbruster & O. Riecker)

1891.

Von der Fakultät angenommen am 10. März 1891.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Anregung von Herrn Professor Dr. Lothar Meyer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei vorliegenden Untersuchungen freundlichst gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0103

Einleitung.

Vor einigen Jahren ist es Scheufelen [1]) gelungen, in Nitrobenzol, p-Nitrotoluol und m-Nitrotoluol, Brom für Wasserstoff zu substituiren, indem er sie mit Brom und Eisenchlorid (oder Eisenbromid) in zugeschmolzenen Röhren auf 80° erhitzte.

Das Eisenchlorid spielt hier eine eigentümliche, die Bromirung ermöglichende Rolle, da bekanntlich durch Brom allein keine Bromnitrosubstitutionsprodukte erhalten werden können.

Dass gewisse Körper durch ihre Gegenwart die Chlorirung erleichtern, wurde zuerst von Hugo Müller [2]) beobachtet. Er zeigte, dass Jod und Antimonpentachlorid diese Eigenschaft besitzen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Lothar Meyer prüften später Aronheim [3]) und besonders Page [4]) verschiedene andere Metallchloride auf ihre Wirkung und fanden, dass auch Molybdänpentachlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und Thalliumchlorid in derselben Weise die Chlorirung der Benzolderivate

1) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1885. Ann. 231, 152.

2) Chem. Soc. Journ. 1862, 15, 41.

3) Ber. 8, 1400.

4) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1884 und Ann. 225, 196.

befördern, dass sie aber auf die Chlorirung von Fettkörpern keinen Einfluss ausüben. Von Willgerodt [1]) wurden dann auch Schwefel, Zinn, Wismuth, Gold und Tellur als mehr oder weniger wirksam erkannt.

Die von Page und Willgerodt ausgeführten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass sie zu Benzol oder Nitrobenzol eine gewogene Menge der zu prüfenden Substanz zugaben und Chlor durchleiteten.

War die Substanz ein Chlorüberträger, so entwich während der ganzen Dauer des Versuches Chlorwasserstoff, und aus der Gewichtszunahme oder durch Analyse konnten sie den Grad ihrer Einwirkung messen.

Bei Gegenwart dieser Chlorüberträger werden also einige aromatische Körper leichter und vollständiger chlorirt, als wenn Chlor allein auf sie einwirkt.

Scheufelen hat nun gezeigt, dass Eisenbromid und Eisenchlorid auch ausgezeichneten Dienst leisten bei der Bromirung von Nitrobenzol und der Nitrotoluolen, indem bei ihrer Gegenwart die Reaktion in anderer Weise verläuft als nur mit Brom, wie schon oben erwähnt.

Bei Anwendung von Eisenchlorid als Bromüberträger erhielt er merkwürdigerweise keine Chlorsubstitutionsprodukte, sondern das Eisenchlorid wurde in das Bromid übergeführt, während das Chlor mit dem ersetzten Wasserstoff Chlorwasserstoff bildete.

Da es nun von Interesse war, die Wirkung der Bromüberträger bei der Bromirung der höher nitrirten Benzole und überhaupt die Grenzen ihrer Anwendbarkeit

1) Journal für prakt. Chemie, 34, 264.

näher kennen zu lernen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer Versuche ausgeführt, in welchen ich die Einwirkung von Brom auf eine Reihe von Substanzen bei Gegenwart eines Überträgers, mit derjenigen von Brom allein verglich.

Es hat sich gezeigt, dass in Di- und Tri-Nitrobenzol die Nitrogruppen immer zuerst von Brom angegriffen werden, gleichgültig ob ein Überträger anwesend ist oder nicht.

Durch Brom ist es auch möglich die Nitrogruppen stufenweise zu ersetzen, während bei Gegenwart von Eisenbromid Hexabrombenzol als einziges Produkt erhalten wird.

Das Eisenchlorid erzeugt, bei der zur Erzielung einer Einwirkung nötigen Temperatur, Chlorsubstitutionsprodukte.

Ich habe nun die Bromirung von Di- und Tri-nitrobenzol, α-Nitronaphtalin, Dinitrotoluol, Trinitrophenol Pyridin, Bromdinitrobenzol und m-Nitrobenzoësäure ausgeführt und als Bromüberträger Eisenchlorid, Eisenbromid und Aluminiumbromid benützt.

Die organischen Substanzen und das Brom wurden immer vor dem Gebrauch gut getrocknet, da durch Feuchtigkeit die Überträger ihre Wirksamkeit verlieren. Ich lasse jetzt die Beschreibung der einzelnen Versuche folgen.

I. Einwirkung von Brom auf Dinitrobenzol.

Zwei Röhren wurden mit je 20 g Dinitrobenzol und 6,2 c.c. (= 1 Mol.) Brom beschickt, zugeschmolzen und 36 Stunden auf 230°—235° erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich der flüssiggewordene Röhreninhalt in zwei Schichten geschieden, von denen die obere, hellere, wie Wasser aussah.

Die Röhren wurden aufgeblasen, ihr Inhalt in ein Becherglas gegossen und das in bedeutender Menge vorhandene, unveränderte Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Das Reaktionsprodukt, welches ungefähr 44 g wog, wurde mit etwas kaltem Alkohol behandelt, worin ein Teil sich löste. Nach Verdunsten des Alkohols blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche selbst nach Wochen nicht erstarrte. Bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen ging eine weisse, flockige Substanz über, die nach einigen Krystallisationen aus Alkohol bei 56° schmolz und in welcher sich nach der Lassaigne'schen Methode Stickstoff nachweisen liess.

Sie war in Alkohol sehr leicht löslich und eine gesättigte Lösung blieb längere Zeit stehen, ohne dass Krystallisation eintrat. Auch verharrte sie lange im geschmolzenen Zustand, ohne wieder fest zu werden. Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt charakterisiren sie als m-Bromnitrobenzol.

Der durch kalten Alkohol ungelöste Teil bestand aus einem Gemisch von unverändertem Dinitrobenzol und symmetrischem Tetrabrombenzol (1:2:4:5), welche durch wiederholte Krystallisationen aus heissem Alkohol oder Destillation mit Wasserdämpfen, wobei nur Dinitrobenzol übergeht, leicht von einander zu trennen waren.

Durch längeres Erhitzen von Dinitrobenzol mit ungefähr 3 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 250°

hat Kekulé [1]) blos Tetrabrombenzol neben etwas Pentabrombenzol erhalten.

II. Einwirkung von Brom und Eisenchlorid auf Dinitrobenzol.

In eine Röhre brachte ich 10 g Dinitrobenzol, 3,1 c.c. (= 1 Mol.) Brom und ungefähr 2 g Eisenchlorid.

Nach 14stündigem Erhitzen auf 180° wurde die Röhre geöffnet; es zeigte sich hierbei nur schwacher Druck. Nachdem das Eisensalz durch Waschen mit Wasser entfernt war, wurde die Reaktionsmasse mit heissem Alkohol behandelt, worin sich der grösste Teil, welcher aus unverändertem Dinitrobenzol bestand, löste. Der in Alkohol unlösliche Teil wurde aus heissem Benzol krystallisirt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weisse Nadeln ab, welche bei 270° noch nicht schmolzen.

Nach einigen Umkrystallisationen wurden sie mit dem folgenden Ergebnisse analysirt:

0,1892 g Substanz gaben 0,3850 g Ag Br, entsprechend 0,1638 g Brom.

Berechnet für $C_6 Br_6$		Gefunden
Br	86,95	86,60%

Ob vielleicht auch hier, wie in den folgenden Versuchen, etwas chlorhaltige Substanz gebildet war, vermag ich nicht zu sagen, da ich die in den verschiedenen

1) Ann. 137, 169.

Mutterlaugen enthaltene Substanz auf einen Chlorgehalt nicht prüfte.

Da durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf 10 g Dinitrobenzol nur wenig Reaktionsprodukt gebildet worden war, erhitzte ich dieselbe Menge Dinitrobenzol mit der für 3 Mol. berechneten Menge Brom und 8—10 g Eisenchlorid zuerst 24 Stunden auf 180°—190° und dann noch 15 Stunden auf 220°.

Nach dieser Zeit war immer noch viel Brom unverändert geblieben. Das Reaktionsprodukt wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser von dem Eisenchlorid und dem, durch die Reaktion gebildeten, Eisenchlorür befreit und dann mit heissem Alkohol behandelt, um das unveränderte Dinitrobenzol zu beseitigen. Der Rückstand, bestehend aus weissen Nadeln, denen etwas Eisenoxydoxydul beigemengt war, wurde dann systematisch aus heissem Benzol krystallisirt.

Analysen von zwei verschiedenen Fraktionen, welche ganz homogen aussahen, ergaben einen Chlorgehalt von 5,66 resp. 9,53 p.C.

Durch wiederholte fraktionirte Krystallisationen, welche viel Zeit in Anspruch nahmen, gelang es mir endlich, aus dem Gemisch drei verschiedene Körper zu isoliren, nämlich Hexabrombenzol, Chlorpentabrombenzol und Dichlortetrabrombenzol.

Die zwei letzteren, welche somit zum ersten Male dargestellt worden sind, krystallisiren in langen, schneeweissen Nadeln und sind dem Hexabrombenzol ganz ähnlich.

In Alkohol sind sie löslich, in heissem Äther sehr

schwer, in kochendem Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich.

Auf einem Uhrglas erhitzt, sublimiren sie ohne vorher zu schmelzen. In einem beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt das Dichlortetrabrombenzol bei 277°—279° und das Chlorpentabrombenzol bei 294°—295°.

Das Hexabrombenzol schmilzt bekanntlich noch nicht bei 310°. In Benzol ist das Dichlortetrabrombenzol, welches den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt, am leichtesten, das Hexabrombenzol am schwersten löslich.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

A.

0,1518 g Substanz gaben 0,3086 g Ag Br, entsprechend 0,1313 g Brom.

0,2310 g Ag Br verloren im Chlorstrome 0,0542 g.

Berechnet für $C_6 Br_6$		Gefunden
Br	86,95	86,52%.

B.

0,1750 g Substanz gaben 0,3508 g Ag Cl + Ag Br.

0,2912 g Ag Cl + Ag Br verloren im Chlorstrome 0,0602 g.

Berechnet für $C_6 Br_5 Cl$			Gefunden		
Br	78,81	85,80	74,47	80,77%.	
Cl	6,99		6,30		

Diese Analyse zeigt, dass die in der Substanz ent-

haltenen Mengen von Brom und Chlor in dem Verhältnisse von 5 zu 1 zu einander stehen. Da aber die gefundene Gesamtmenge des Broms und des Chlors nicht mit der nach der Formel $C_6 Br_5 Cl$ berechneten Menge stimmt, führte ich eine zweite Analyse aus, in welcher ich die Röhre 16 Stunden auf 220° erhitzte.

Aber auch diese Dauer war, wie die Analyse zeigt, nicht ganz genügend.

0,2304 g Substanz gaben 0,4788 g Ag Cl + Ag Br

0,4382 g Ag Cl + Ag Br verloren im Chlorstrome 0,0896 g.

Berechnet für $C_6 Br_5 Cl$.			Gefunden		
Br	78,81	85,80	76,36	83,37%
Cl	6,99		7,01	

C.

0,2004 g Substanz gaben 0,4462 Ag Cl + Ag Br

0,3736 g Ag Cl + Ag Br verloren im Chlorstrome 0,0642 g.

Berechnet für $C_6 Br_4 Cl_2$			Gefunden		
Br	69,10	84,42	68,75	83,85%
Cl	15,32		15,10	

Da aus diesen Versuchen hervorging, dass das Chlor des Eisenchlorides sich an den Substitutionen beteiligt, so erschien es ratsam, mit dem Bromid zu arbeiten, um einfachere Umsetzungen zu erzielen.

III. Darstellung von Eisenbromür und Aluminiumchlorid.

Das Eisenbromür und das Aluminiumchlorid, welche ich in einigen Versuchen gebraucht habe, stellte ich mir selbst aus den Elementen dar.

Scheufelen [1]) erhielt das Eisenbromür, indem er Bromdämpfe, mittelst eines Stromes Kohlensäure, über in einer weiten Porzellanröhre im Ofen mit Kohlenfeuerung erhitzten Eisendraht leitete.

Bedarf man aber nicht sehr grosser Mengen Eisenbromür, so nimmt man die Darstellung bequemer vor in einer weiten Glasröhre, welche in einem Verbrennungsofen erhitzt wird.

In das eine Ende der Röhre mündet eine Retorte, in deren Tubus ein weites Rohr, mit seitlichem Ansatz zum Einleiten von trockener Kohlensäure eingesetzt ist. Das bis fast auf den Boden der Retorte reichende Glasrohr ist oben mit einem Pfropfen versehen, durch welchen ein Tropftrichter mit langem Stiele geht.

Über das hintere Ende der Röhre wird luftdicht ein weiter, gläserner Vorstoss gesetzt, welcher in Verbindung mit einer Vorlage steht.

Man legt den dünnen Eisendraht (15—20 g) so locker wie möglich in den vorderen Teil der Röhre, leitet Kohlensäure durch, bis die Luft ausgetrieben ist und lässt dann Brom in die im Wasserbade erwärmte Retorte eintropfen.

1) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1885.

Das Bromür setzt sich ganz nahe an die erhitzte Stelle an, und falls der Draht nicht locker eingesetzt ist, kann es vorkommen, dass ein Teil davon durch das gebildete Bromür vor der Einwirkung des Bromes geschützt wird.

Als ich die Röhre nur mittelst eines Sechsbrenners erhitzte und 3—4 c.c. mehr als die berechnete Menge Brom durchleitete, zeigten sich in derselben nach dem Erkalten viele dunkle, glänzende Tafeln von Eisenbromid. Durch stärkeres Erhitzen im Kohlensäurestrom wurden diese in das Bromür übergeführt, welches dann grünlichgelbe Schuppen bildete.

Zur Darstellung von Aluminiumchlorid legte ich 13 g Aluminiumblech, welches vorher in dünne Streifen geschnitten und in Spiralen gerollt war, in den vorderen Teil einer gut getrockneten Glasröhre. Das hintere Ende derselben war etwas verjüngt und in den oberen Tubus eines zweifachtubulirten Cylinders gesteckt. Nachdem durch Einleiten von trockenem Chlor die Luft vollständig aus dem Apparate getrieben war, erhitzte ich das vordere Ende der Röhre in einem Verbrennungsofen. Die Einwirkung fing erst bei Rotgluth an und war von lebhafter Feuererscheinung begleitet. Das Metall nahm eine sehr schöne, silber-weisse Farbe an und schmolz bei Erhöhung der Temperatur zu kleinen Kugeln, von welchen ein Teil mit einer dünnen Oxydschicht überzogen war, welche ihre Verbrennung sehr verzögerte.

Das so gebildete Aluminiumchlorid, welches nur

schwach gelb gefärbt war, setzte sich in dem kalt gehaltenen Teile der Röhre als dicker Überzug an, welcher schwer zu entfernen war.

IV. Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf Dinitrobenzol.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurden 10 g Dinitrobenzol, 5 g Eisenbromür und die, für 3 Mol. Brom und zur Bildung des Eisenbromides berechnete Menge Brom 20 Stunden auf 180°—190° erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich in das vordere Ende der Röhre eine Menge weisser Nadeln gesetzt, während der übrige Röhreninhalt flüssig war.

Nach dem Öffnen wurde die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen und das überschüssige Brom durch Erwärmen verjagt. Es blieb eine schwarze, halb-flüssige Masse zurück, welche, durch Wasser von Eisensalzen befreit, ein gelbes Pulver bildete, das 6,5 g wog.

Durch Krystallisation aus Alkohol wurde neben unverändertem Dinitrobenzol eine bei 40°—50° schmelzende, ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersuchte Substanz erhalten.

Die in der Röhre gebliebenen Nadeln wurden mit etwas Wasser gewaschen und aus heissem Benzol krystallisirt. Aus der Lösung schieden sie sich wieder in Form von langen, weissen Nadeln, welche keinen Stickstoff enthielten und bei 290° noch nicht schmolzen.

Sie bestanden mithin nur aus Hexabrombenzol.

V. Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf Dinitrobenzol.

Ich brachte in eine Röhre 0,5 g in kleine Stücke geschnittenes Aluminiumblech und gab aus einer graduirten Bürette mit eingeschliffenem Glasventil die berechnete Menge Brom hinzu. Durch die Reaktion wird so viel Wärme erzeugt, dass das gebildete Bromid flüssig bleibt und gegen Ende der Einwirkung schwimmen, unter Feuererscheinung, kleine Stückchen des Bleches auf der Oberfläche des Bromides umher.

Nach dem Erkalten wurden 10 g Dinitrobenzol und 3,1 c.c. Brom zugegeben, die Röhre zugeschmolzen und 10 Stunden auf 160°—170° erhitzt. Nach dieser Zeit schien nur wenig Brom vorhanden zu sein; beim Öffnen der Röhre aber trat es doch noch massenhaft auf.

Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser behandelt und filtrirt. Die wässerige Lösung von Aluminiumbromid ging trübe durch und schied nach Zusatz von Säuren eine gallertartige Masse aus, die aber hauptsächlich Thonerde war. Die auf dem Filter gebliebene Masse bestand nur aus Dinitrobenzol.

VI. Einwirkung von Brom auf Trinitrobenzol.

Das Trinitrobenzol stellte ich mir nach der von Hepp [1]) angegebenen Methode dar.

1) Annalen 215, 345.

In einem mit einem langen Steigrohr versehenen Halbliterkolben wurden 40 g m-Dinitrobenzol, 120 g rauchende Salpetersäure und 300 g Pyroschwefelsäure in einem Luftbade von Lothar Meyer, zuerst einen Tag auf 80° und dann zwei Tage auf 120° erhitzt.

Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, filtrirt, zuerst mit Wasser und später mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gewaschen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt.

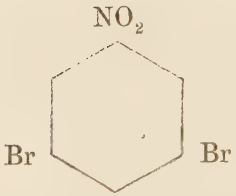
Das symmetrische Trinitrobenzol bildet schwach gelbe Blätter, welche bei 121°—122° schmelzen.

5,3 g Trinitrobenzol und 12 g (= 3 Mol.) Brom wurden 30 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 230°—235° erhitzt. Der flüssig gewordene Röhreninhalt blieb, nach Verjagen des unveränderten Broms, unter warmem Wasser flüssig, erstarrte aber in kaltem Wasser zu einem gelben, krystallinischen Kuchen. Ich versuchte zuerst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ein reines Produkt zu erhalten, was mir aber nur teilweise gelang und mit beträchtlichem Verlust an Substanz verbunden war.

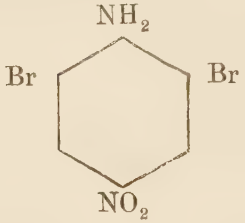
Ich erhielt drei verschiedene Fraktionen, welche bei 103°—104°, 90°—94° resp. 45°—60° schmolzen.

Ich unterwarf sie deshalb der Destillation mit Wasserdämpfen; es ging eine weisse Substanz über, welche im Kühlrohr erstarrte und nach Krystallisation aus Alkohol bei 104,5° schmolz.

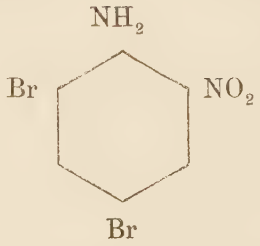
Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse charakterisiren sie als symmetrisches Dibromnitrobenzol,



welches früher von Körner [1]) aus Dibrom-p-Nitranilin



und Dibrom-o-Nitranilin



durch Behandlung mit Salpetrigäther erhalten worden ist.

0,1972 g Substanz gaben 0,2640 g Ag Br, entsprechend 0,1123 g Brom.

	Berechnet für $C_6 H_3 (NO_2) Br_2$	Gefunden
Br	56,94	56,96%

In der Destillirflasche blieb eine kleine Menge eines Öles zurück, welches ich nicht näher untersuchte. In der Hoffnung, das bis jetzt nicht dargestellte Monobrom-

1) Jahresbericht für Chemie 1875, 307.

dinitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 5$) zu erhalten, erhitzte ich 5,3 g Trinitrobenzol mit 4 g (=1 Mol.) Brom einige Stunden bei niedriger Temperatur (200°—210°). Die Reaktionsmasse wurde in Alkohol gelöst; aus der Lösung schied sich beim Erkalten zuerst viel unverändertes Trinitrobenzol und später, nach Verdunsten des Alkohols, eine geringe Quantität einer bei 60°—65° schmelzenden Substanz.

Durch Destillation derselben mit Wasserdämpfen und einmalige Krystallisation aus Alkohol erhielt ich lange, weisse, bei 75°—76° schmelzende Nadeln, welche ich, ihrer geringen Menge wegen, ohne weiteres Reinigen analysieren musste.

0,1380 g Substanz gaben 0,1156 g Ag Br, entsprechend 0,0492 g Brom. Daraus berechnet sich 35,65 p.C. Brom.

Da die Formel $C_6 H_3 (NO_2)_2 Br$ nur 32,38 p.C. Brom verlangt, so enthielt die Substanz wahrscheinlich etwas Dibromnitrobenzol.

VII. Einwirkung von Brom und Eisenchlorid auf Trinitrobenzol.

Nach 20stündigem Erhitzen von 5,3 g Trinitrobenzol mit 12 g Brom und 5—6 g Eisenchlorid auf 230°—235° entwichen beim Öffnen der Röhre, unter starkem Druck, Ströme von Gasen. In dem vorderen Ende der Röhre war eine Menge weisser Nadeln. Durch Waschen mit Wasser wurde die Reaktionsmasse von Eisenchlorid und Eisenchlorür befreit und sah dann, in Folge des beige-

mischten Eisenoxydoxyduls, dunkel aus. Nach Behandeln mit heissem Alkohol, worin sich eine kleine Menge unveränderten Trinitrobenzols löste, wurde die organische Substanz einige Male aus kochendem Benzol krystallisirt und schied sich in Form von schönen, weissen Nadeln ab, die, in einem zugeschmolzenen Kapillarröhrchen erhitzt, bei 241°—242° schmolzen.

0,1694 g Substanz gaben 0,4242 g Ag Cl + Ag Br
0,3760 g Ag Cl + Ag Br verloren im Chlorstrome 0,0356 g.

Berechnet für $C_6 Br_2 Cl_4$			Gefunden		
Br	42,78	80,72	42,63	79,78%
Cl	37,94		37,15	

Dieses bisher unbekannte Tetrachlordibrombenzol ist in Alkohol unlöslich, in heissem Äther sehr schwer löslich, in kochendem Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Auf einem Uhrglas erhitzt, sublimiert es ohne vorher zu schmelzen.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich ein wenig einer bei 238°—239° schmelzenden Substanz, welche, wie die Analyse zeigt, eine kleine Menge einer chlorreicheren Verbindung enthielt.

0,1494 g Substanz gaben 0,3828 g Ag Cl + Ag Br
0,3160 g Ag Cl + Ag Br verloren im Clorstrome 0,0270 g.

Daraus berechnet sich 39,33 pCt. Brom und 40,51 pCt. Chlor, was aber auf keine einfache Formel passt.

Durch Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf Trinitrobenzol wurde Hexabrombenzol erhalten.

VIII. Einwirkung von Eisenchlorid auf Dinitrobenzol.

Da ich in den vorhergehenden Versuchen, bei Anwendung von Eisenchlorid als Bromüberträger, immer chlorhaltige Produkte erhielt, schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass Eisenchlorid allein auf Dinitrobenzol einwirken könnte. Als nun 10 g Dinitrobenzol und 5—6 g Eisenchlorid 8 Stunden auf 180° erhitzt wurden, fand keine Einwirkung statt, während nach kurzer Erhitzung auf 200°—210° die Röhre mit grosser Heftigkeit explodirte.

Ich stellte desswegen einige Versuche in offenen Gefässen an. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, die gut getrocknet und an einigen Stellen etwas verjüngt war, brachte ich 4 g Dinitrobenzol und circa 8—10 g Eisenchlorid.

Nachdem die Mischung auf 210° erhitzt war, fing eine Gasentwickelung an, welche bei 230° sehr heftig wurde.

Die Gase wurden über Wasser aufgefangen.

In dem Eudiometer sammelten sich Kohlensäure und Stickstoff, während in dem Wasser Chlorwasserstoff und Chlor leicht nachgewiesen wurden. Der Rückstand in der Röhre bestand aus Kohlenstoff, Eisenchlorid, Eisenchlorür und Eisenoxyden. Eine winzige Menge gelber Blättchen hatte sich in dem kalten Teile der Röhre abgesetzt. Um zu sehen, ob nicht vielleicht intermediäre Produkte erhalten werden könnten, erhitzte ich Dinitro-

benzol in einem Kolben und gab, mittelst passender Einrichtung, in kleinen Portionen Eisenchlorid hinzu, bis die Gasentwickelung nach neuem Zusatz nur schwach zunahm.

Kohlensäure wurde aber auch hier gleich von Anfang an entwickelt, während weniger Chlorwasserstoff gebildet wurde. Nach Verdrängen der Luft in dem Kolben nahm ich eine Analyse der über Wasser gefangenen Gase nach der Hempel'schen Methode vor und fand darin 43 p.C. Kohlensäure. Sauerstoff war nicht anwesend.

Die verkohlte Masse in dem Kolben wurde zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Eisenverbindungen zu beseitigen.

Durch Alkohol und Äther liess sich aus dem Rückstand nichts entziehen. Dass ein chlorhaltiges, organisches Produkt gebildet sein könnte, war nach der reichlichen Gasentwickelung auch kaum zu erwarten.

IX. Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf α-Nitronaphtalin erhielt Guareschi [1]) ein Monobromnitronaphtalin neben etwas Dibromnitronaphtalin und Bromadditionsprodukte. Ich liess nun 2 Mol. Brom in der Kälte auf α-Nitronaphtalin einwirken, fand aber, dass schon kurz nach Zusatz des ersten Molecüls, die vorher flüssige Masse beinahe fest wurde und obschon das zweite Molecül Brom verschluckt und noch Bromwasserstoff entwickelt

1) Annalen 122, 284.

wurde, so bestand doch das Produkt zum grössten Teil aus bei 121° — 122° schmelzendem Monobromnitronaphtalin neben Additionsprodukten.

0,2404 g Substanz gaben 0,1802 g Ag Br, entsprechend 0,0767 g Brom.

	Berechnet für $C_{10} H_6 (NO_2) Br$	Gefunden
Br	31,69	31,89%

Durch mehrstündiges Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit 3 Mol. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, wurde dasselbe zerstört und der Röhreninhalt bestand aus einer schwarzen, pechartigen, zu weiterer Untersuchung nicht einladenden Masse und einer ansehnlichen Menge gebildeten Wassers.

Auch bei Gegenwart von Eisenchlorid wurde dasselbe Resultat erhalten.

X. Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf Dinitrotoluol.

Nach 10stündigem Erhitzen von Dinitrotoluol (CH_3: NO_2:NO_2 = 1:2:4) mit Eisenbromid und 1 Mol. Brom auf 130°—135° wurde in der Röhre eine dunkel-gefärbte, zähe Masse gebildet. Beim Öffnen derselben entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach Waschen mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei nur ein wenig unverändertes Dinitrotoluol überging.

Die im Destillirkolben gebliebene Masse, von pech-

artiger Consistenz, löste sich zum grössten Teil in Natronlauge und schied sich aus der Lösung, durch Zusatz von Säuren, als braune, amorphe Masse aus, welche nicht krystallisirt werden konnte.

Da aber die Bromirung nicht einfach vor sich gegangen war, untersuchte ich dieselbe nicht weiter; wahrscheinlich war die Substanz eine substituirte Benzoësäure.

XI. Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf Trinitrophenol.

5 g Trinitrophenol, 2 g Eisenbromür und 4,3 g Brom wurden in einer zugeschmolzenen Röhre 12 Stunden auf 100° erhitzt.

Beim Waschen der Reaktionsmasse mit Wasser, bis zur Entfernung des Eisensalzes, ging auch etwas organische Substanz in Lösung. Der Rückstand, welcher eine braune, körnige, eigentümlich riechende Masse bildete, wurde mit vendünnter Natronlauge behandelt, worin sich schliesslich alles löste.

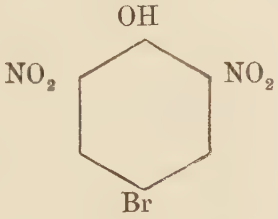
Durch Säuren wurde aus der dunkel-gefärbten, verdünnten Lösung nichts ausgeschieden. Ich schüttelte sie desshalb mit Äther aus. Beim Verdampfen desselben blieb eine dunkelgelbe Masse zurück, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sich in Form kleiner, gelber Prismen, die constant bei 116,5° schmolzen, ausschied. Dem noch gelb-gefärbten Wasser liess sich nur eine Spur organischer Substanz entziehen.

Durch die Analyse wurden die bei 116,5° schmelzende Prismen als ein Monobromdinitrophenol festgestellt.

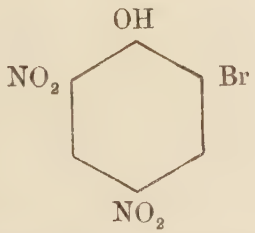
0,1978 g Substanz gaben 0,1406 g Ag Br, entsprechend 0,0598 g Brom.

Berechnet für	Gefunden
$C_6 H_2 (NO_2)_2 Br OH$	
Br 30,39	30,25%

Es ist also auch hier eine Nitrogruppe durch Brom ersetzt worden und da von den zwei möglichen Isomeren, das eine



bei circa 75° schmilzt, muss die Substanz das zuerst von Laurent dargestellte o-Brom-op-Dinitrophenol



sein, für welches Körner den Schmelzpunkt 118,2° gefunden hat.

XII. Einwirkung von Brom auf Trinitrophenol.

10 g Trinitrophenol wurden mit etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge Brom 20 Stunden auf 160° bis 170° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Brom voll-

ständig verschwunden und es zeigte sich beim Öffnen der Röhre sehr starker Druck.

Die gelblich-rote Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, worin sich der grösste Teil derselben löste. Aus der dunkel-gefärbten Lösung schied sich nach Zusatz von Salzsäure ein gelbes Pulver aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Es bildete gelbe bei 116,5° schmelzende Prismen und erwies sich somit als dasselbe Bromdinitrophenol, welches auch bei Gegenwart von Eisenbromid entsteht.

Auch bei Erwärmen von Pikrinsäure mit Wasser und Brom hat Armstrong [1]) o-Brom-op-Dinitrophenol erhalten.

Es wird mithin das gleiche Produkt gebildet, wenn man Trinitrophenol mit trockenem Brom und Eisenbromid oder wenn man es mit Brom und Wasser erhitzt.

Der durch Natronlauge ungelöst gebliebene Teil wurde in kochendem Eisessig gelöst und schied sich beim Erkalten der Lösung als gold-gelbe Blätter aus, welche in einem Kapillarröhrchen erhitzt, bei 270° zu sublimiren anfingen, ohne vorher zu schmelzen. Auf einem Uhrglas sehr rasch erhitzt, schmolzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, die aber sofort sublimirte.

Durch die Analyse wurden sie als Tetrabromchinon festgestellt.

0,1800 g Substanz gaben 0,3186 g AgBr entsprechend 0,1356 g Brom.

1) Berichte 6, 650.

Berechnet für	Gefunden
$C_6 Br_4 O_2$	
Br 75,47	75,32%

XIII. Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf Bromdinitrobenzol.

Das Bromdinitrobenzol ($Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) wurde durch Behandeln von Brombenzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte dargestellt.

Nach 14stündigem Erhitzen von 10 g Bromdinitrobenzol, 2 g Eisenbromür und 7,3 g Brom auf 130°—140° schien der Röhreninhalt beinahe fest, beim Öffnen aber zeigte sich doch viel Flüssigkeit darin.

Dieselbe wurde in ein Becherglas gegossen und nach Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle zeigte, dass sie aus unverändertem Bromdinitrobenzol bestanden. Die in der Röhre gebliebene Substanz wurde, nach Waschen mit Wasser, aus Benzol krystallisirt. Es schied sich beim Erkalten der Lösung eine Menge kleiner Nadeln ab, welche Hexabrombenzol waren, da sie weder Stickstoff enthielten, noch bei 290° schmolzen. Nach Verdunsten des Benzols blieben durchsichtige, flache, hexagonale Tafeln zurück, welche wahrscheinlich die Verbindung von Bromdinitrobenzol mit $^1/_2$ Mol. Benzol waren. Nach Erhitzen von Bromdinitrobenzol und 1 Mol. Brom 10 Stunden auf 130°—140° bestand der Röhreninhalt aus einer

rötlich-braunen, durchsichtigen Flüssigkeit. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck; es traten aber Bromdämpfe auf. Nach Verdunsten des Broms blieb unverändertes Bromdinitrobenzol in Form einer durchsichtigen, harz-ähnlichen Masse zurück.

XIV. Einwirkung von Brom und Eisenchlorid auf Pyridin.

Durch Erhitzen von 1 Mol. salzsauren Pyridins mit 2 Mol. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200° erhielt Hofmann [1]) Dibrompyridin.

Als ich nun Pyridin mit Eisenchlorid und 3 Mol. Brom 7 Stunden auf 200°—210° erhitzte, zeigte sich beim Öffnen der Röhre sehr starker Druck und es entwichen Ströme von Bromwasserstoff.

Der Röhreninhalt bildete eine dunkle, zähe Masse, welche schwer aus der Röhre zu bringen war. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging zunächst sehr schnell eine Menge einer dunklen Flüssigkeit über, welche wie Brom aussah [2]), aber nach einiger Zeit zu einem roten, strahlig-krystallinischen Kuchen erstarrte, der beim Liegen an der Luft Brom verlor und dann ein bei 102 bis 105° schmelzendes Pulver bildete. Darauf verflüchtigte sich eine im Kühlrohr erstarrende Substanz, die nach Krystallisation aus Alkohol bei 109°—110° schmolz und sich als Dibrompyridin erwies. Sobald nichts mehr überging, wurde der Rückstand im Destillirkolben alka-

1) Bericht 12, 988.

2) Hofmann giebt a. a. O. an, dass zuerst Brom mit etwas Bromoform übergehe.

lisch gemacht und Wasserdampf wieder durchgeleitet, wobei aber nur einige Tropfen eines Öles überdestillirte.

Dem dunkel-gefärbten Rückstand liess sich beim Ausschütteln mit Äther nichts entziehen. Es war also, wie auch beim Erhitzen mit 3 Mol. Brom allein, nur Dibrompyridin gebildet worden.

XV. Einwirkung von Brom und Eisenbromid auf m-Nitrobenzoësäure.

Nach 10stündigem Erhitzen von m-Nitrobenzoësäure mit Eisenbromid und 1 Mol. Brom auf 130°—140° bildete der Röhreninhalt eine dunkle, moos-ähnliche Masse, und das Brom schien veschwunden zu sein.

Beim Öffnen der Röhre jedoch zeigte sich nur sehr schwacher Druck. Die Reaktionsmasse, welche, beim Liegen an der Luft, Brom verlor, wurde nach Waschen mit Wasser mit Natronlauge behandelt, worin sich der grösste Teil löste.

Aus der Lösung wurde durch Säuren unveränderte Nitrobenzoësäure ausgeschieden.

Schlussbemerkungen.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht deutlich hervor, dass die Bromüberträger, welche bei den Mononitroderivaten des Benzols und Homologen die Substitution von Brom für Wasserstoff, unter Bildung von Brommitro-

substitutionsprodukten, sehr wesentlich erleichtern, bei den höher nitrirten Derivaten ihren Dienst völlig versagen.

Die Wasserstoffatome werden durch die negativen Nitrogruppen vor der Einwirkung der Halogene auch bei Gegenwart der Bromüberträger völlig geschützt, so dass eher die Nitrogruppen als der Wasserstoff ersetzt werden; und erst nachdem für die Nitrogruppen Brom eingetreten ist, wird es möglich auch die Wasserstoffatome durch Brom zu ersetzen.

Dann aber zeigt sich die Wirksamkeit der Überträger, indem bei deren Gegenwart die Wirkung meist weiter geht als ohne sie. So giebt z. B. Dinitrobenzol mit Brom allein Tetrabrombenzol als höchstbromirtes Produkt, während bei Zusatz von Eisenbromid Hexabrombenzol gebildet wird.

In anderen Fällen jedoch erhält man dieselben Produkte, gleichgültig, ob ein Überträger anwesend ist oder nicht.

Wie gegen Brom, so sind auch gegen den Angriff anderer Agentien die Wasserstoffatome durch die Gegenwart zweier oder dreier Nitrogruppen geschützt. Es gelingt z. B. auch kaum m-Dinitrobenzol zu sulfoniren. Denn durch Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhielt Limpricht [1]) neben unverändertem Dinitrobenzol und theerartigen Massen nur eine sehr geringe Menge der m-Dinitrobenzolsulfonsäure.

Auch ist es nicht möglich, wie ich mich durch einen

1) Bericht 9, 554.

Versuch überzeugt habe, beim Behandeln von m-Dinitrobenzol mit Benzylchlorid und Aluminiumchlorid, ein substituirtes Diphenylmethan zu erhalten.

Es wäre von Interesse, zu wissen ob diese schützende Eigenschaft den Nitrogruppen an und für sich zukommt, oder ob auch die Stellung von Einfluss ist.

Leider stand mir zur Entscheidung dieser Frage kein Ortho- oder Para-dinitrobenzol zur Verfügung, da die von einem grossen Farbwerke freundlichst in Aussicht gestellte Mutterlauge von der Krystallisation des gewöhnlichen Dinitrobenzols beim Abschlusse meiner Arbeit noch nicht eingetroffen war.

Durch die ausgeführten Versuche ist aber bewiesen, dass wenn in einer Verbindung zwei Nitrogruppen in der Metastellung zu einander stehen, eine Substitution der Wasserstoffatome vor Zerstörung der Nitrogruppen, nicht möglich ist. Die Wirksamkeit der Halogenüberträger ist mithin in verhältnissmässig engee Grnzen eingeschlossen.

Um in die Art der Wirksamkeit der Halogenüberträger womöglich nähere Einsicht zu gewinnen, habe ich den kräftigsten derselben, das Eisenchlorid, für sich allein ohne Chlor oder Brom auf Dinitrobenzol einwirken lassen. Die erst über 200° beginnende Wirkung führte aber zu völliger Zerstörung der organischen Substanz, während das Eisenchlorid teilweise zu Chlorür reducirt und in Oxyd verwandelt wurde.

Ist freies Brom zugegen, so findet diese vollständige Zerstörung der organischen Substanz auch bei noch höherer Temperatur nicht statt; doch beteiligt sich auch hier

die Eisenverbindung am Umsatze. Scheufelen hat beobachtet, dass das Chlor des Eisenchlorides mit dem Wasserstoffe des Benzols Chlorwasserstoff bildet und beide durch Brom ersetzt werden. Ich habe nun gefunden, dass das Chlor unter Umständen auch den Wasserstoff im Benzol ersetzen kann, so dass z. B. aus Eisenchlorid, Brom und Trinitrobenzol Tetrachlordibrombenzol entsteht.